

Study on Thermal Evaporation Deposited SnO₂ on LiAlO₂ for Gas Sensor and Catalyst

著者	ブサボク チュムポン
号	52
学位授与番号	3864
URL	http://hdl.handle.net/10097/37580

氏 名	ブサボク チュムポン
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成19年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 量子エネルギー工学専攻
学 位 論 文 題 目	Study on Thermal Evaporation Deposited SnO ₂ on LiAl ₅ O ₈ for Gas Sensor and Catalyst (ガスセンサー及び触媒としてのリチウムアルミネイトに蒸着された酸化スズに関する研究)
指 導 教 員	東北大学教授 四竈 樹男
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 四竈 樹男 東北大学教授 長谷川 晃 東北大学教授 山崎 浩道 東北大学准教授 永田 晋二

論 文 内 容 要 旨

Abstract

Thailand is blessed with abundant natural resource of tin and Tin oxide (SnO₂) deposited on a porous ceramic substrate is a very versatile material system for variety applications. The reaction bonding sintering is a method for preparing porous ceramic materials. Lithium penta aluminate (LiAl₅O₈) is one of candidate materials as a porous substrate. LiAl₅O₈ has a spinel crystal structure in which Li⁺ can be exchanged with other cation ions as a result to improve its electrical conductivity and structural stability. Especially, it is well known that the spinel structure is stable in nuclear environments. In the present study, a system of SnO₂ deposited on LiAl₅O₈ was prepared by simple methods, which can be deployed in countries where the most advanced technologies may not be easily utilized.

The porous LiAl₅O₈ was fabricated by the reaction bonded sintering process. Powders of Al₂O₃ (0.3μm) and Li₂O (1.0μm) were used as starting materials. They were mixed with ratios of Al₂O₃ and Li₂O in 5:1, 7:3 and 5:5 by mole in the water for 6 hours and were dried at 100°C for 10 hours. The mixed powder was pressed to form a 10 mm diameter disk specimen. The disk specimens were then sintered at temperatures of 1300°C, 1400°C and 1550°C, respectively for 2 hours. Specimens sintered at 1300°C for two hours formed two kinds of lithium aluminates, namely LiAlO₂, and the LiAl₅O₈ in the mixture with the ratios of 7:3 and 5:5. The amount of formed LiAlO₂ depended on the amount of the Li₂O and this phase was formed at the lower temperature than phase of LiAl₅O₈. In the meantime, the mixture with the ratio of 5:1 formed only the LiAl₅O₈ phase. The

specimen mixed by 5:1 molar ratio had a homogeneous grain size and a pore size distribution because Li_2O did not evaporate in this ratio during the sintering process. The Li_2O reacted completely with the Al_2O_3 even below the evaporation temperature of the Li_2O . The specimen mixed by 7:3 ratio had a larger grain size because the Li_2O melted to be a liquid phase and reacted with Al_2O_3 by liquid-solid reaction, where, the growth of grain would be easy to take place. In the specimen mixed by 5:5 ratio, the pore of specimens was larger and longer which would be resulted from the evaporation of Li_2O during the sintering process. The thermal expansion coefficient of the specimen mixed by 5:1 molar ratio was lower than that of the specimen with other mixing ration, because the covalent bonding nature in the specimen mixed by 5:1 molar ratio is stronger than the ionic bonding nature. The specimens mixed by 7:3 and 5:5 molar ratio contained more lithium ions which would strengthen the ionic bonding nature. The specimens sintered at 1300°C had bimodal pore distribution in the ranges of $0.09 - 7\ \mu\text{m}$ and $70-130\ \mu\text{m}$. The bimodal distribution of $0.09 - 7\ \mu\text{m}$ and $70-100\ \mu\text{m}$ was observed in the specimen sintered at 1400°C and the specimen sintered at 1550°C had only one distribution range of $0.09-10\ \mu\text{m}$. Thus, the mixing molar ratio that made homogeneous pore size distribution is 5:1 ratio at 1550°C and this specimen was selected for the substrate to be coated by tin oxides.

Thermal evaporation process has special practical advantages of being technologically simple and being able to carry out with a low cost, which could be applied especially in technologically-under-developing countries. Tin powder was filled in an alumina crucible by various volumetric ratios of Sn to Air. The porous LiAl_5O_8 prepared by the reaction bonded sintering was set above the tin powder by 5 mm. Temperatures at 700°C , 800°C , 900°C , 950°C and 1000°C were selected for the evaporation process of tin powder to coat on the porous LiAl_5O_8 substrate for 6 hours. The coating temperature of 950°C showed a high deposition rate. Specimens with the Sn to Air ratios of 0.17., 0.38, 0.70, 1.00, 1.50, and 2.00 produced the SnO_2 phase at 950°C . Intensity of the X-ray diffraction peaks of SnO_2 depended on the Sn to air ratio. The intensity increased with the increase of the ratio up to the ratio reached the value of 1.00. Then, the intensity decreased with the increase of the ratio. The energy dispersion X-ray spectroscopic (the EDS) mappings showed that the SnO_2 did not cover all the surface of LiAl_5O_8 . The SnO_2 deposited on LiAl_5O_8 looks like islands pattern. The electrical conductivity measurement showed the present $\text{SnO}_2/\text{LiAl}_5\text{O}_8$ material system had the electrical conductivity similar to that of the porous LiAl_5O_8 . Deposited amount of SnO_2 was not large enough to affect the electrical conductivity of the system.

In the present study, the author tried to establish a simple process for preparation of tin oxide deposited

on porous LiAl_5O_8 substrate. Optimization of the reaction bonding sintering process could be successfully carried out to obtain porous LiAl_5O_8 with excellent surface morphology with desirable pore sizes and those distribution. For the thermal evaporation process of deposition of SnO_2 , essential deposition parameters such as coating time and temperature were determined to obtain good SnO_2 coatings effectively. Although the supply rate of oxygen is another important parameter which is difficult to control in the present system, the setback would not override several advantages of the present simple preparation process.

論文審査結果の要旨

タイ国は産業の発展が目覚ましい東南アジア諸国連合(ASEAN)の中核として、地場産業の育成に国を挙げて取り組んでいる。タイ国立材料科学研究所の研究者として、同国に豊富に産する錫(Sn)資源を活用できる材料製造加工システム提案し、実証するのが本論文の目的である。錫酸化物(SnO_2)は透光性の高い半導体として大きな注目を集めており、先進国を中心として高度な装置を活用した材料研究が進められている。そこでは、原子レベルでの制御技術を駆使した高度な材料工学技術開発が進められているが、本研究目的は、技術的な発展途上国においても十分機能する材料技術を用いて先進材料システム加工が可能であることを示すところであり、本研究結果を基にタイ国に地場産業を育成することにある。

取り上げたシステムは、適切な大きさを持ち、有効表面積が大きい、ポーラス状の耐熱セラミックスの上に、簡便な手法で酸化錫が蒸着されたものであり、ガスセンサー、有害ガス無害化のための触媒などの、幅広い応用が見通せる。ここでは二段階の手法、つまり、

1. ポーラス状セラミックスの製造として簡便で素朴な工業基盤でも利用できる、反応焼結法によるセラミックス基盤の作成、
2. 次に作成されたポーラス状セラミックス基盤への熱蒸着法による酸化錫の蒸着により、目的材料システムを合成する。

そのための種々の材料合成パラメータの最適化を図り、当該材料合成システムが実用化可能であることを実証することを目的とした。ここで、基盤セラミックスとしては、核融合炉固体増殖材として研究が進められているリシウム・アルミニウム酸化物の一つであるリシウムペンタアルミネイト(LiAl_5O_8)を採用することとした。 LiAl_5O_8 はこれまでの研究から、耐熱性に優れ適当な電気伝導度を有する絶縁体であることが明らかになっている。

反応焼結法によるポーラス状 LiAl_5O_8 の生成では、原材料混合比、焼成時間、焼成温度、が重要なパラメータとなる。酸化リシウム、酸化アルミニウムを原材料とした反応焼結において、酸化リシウムが焼結助剤としても機能する実験結果を得、実用的な範囲でのパラメータ最適化に成功し、目的に合致したポーラス状 LiAl_5O_8 の焼成に成功した。焼成条件は、ほぼ、ほぼ化学量論に近い混合比で 950C、2 時間の大気中焼成である。酸化錫の熱蒸着では、単純構造を持つアルミナ坩堝中での熱蒸着を検討した。蒸着時間、蒸着温度、原料錫の坩堝占有比率をパラメータとして蒸着過程の最適化を図った。実験結果からは、単純な坩堝を用いた熱蒸着法によって、島状の酸化錫の蒸着が行えることが結論づけられた。蒸着条件としては、6 時間、1550C、錫の坩堝占有率 50%である。今後の課題として確認されたこととしては、

1. 二酸化錫と LiAl_5O_8 との濡れ性が不十分であり、厚い均密被覆が実現できなかった、
2. 二酸化錫生成に際しては、錫蒸気の供給速度と併せて、酸素の供給速度が重要であるが、本システムでは酸素の供給速度制御が困難であり、品質管理が不十分である、

ことが挙げられる。本システムの実用化には重要な技術課題であり、 LiAl_5O_8 への少量の不純物添加(doping)による濡れ性改善、坩堝の大型化による酸素供給速度の安定化、が具体的な対応案として提案される。本成果は当初の目的を達成し、提案手法のタイ国での実用化に道を拓くものである。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。